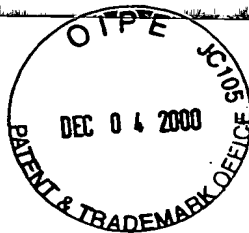


Practitioner's Docket No. U 012948-0



PATENT

#4/1255

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Masahiro YATAKE, et al
Serial No.: 09/660,012
Filed: September 12, 2000
For: INK FOR INK JET RECORDING

Group No.: 1755

Examiner:

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: JAPAN

Application Number: 11375316

Filing Date: DECEMBER 28, 1999

RECEIVED
FEB 9 2001
TC 1100 MAIL ROOM

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

RECEIVED
FEB -6 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700

CERTIFICATE OF MAILING (37 C.F.R. 1.8a)

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date: November 29, 2000

Signature

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of person certifying)

(Transmittal of Certified Copy—page 1 of 2) 5-4

Reg. No. 30,086

Tel. No.: (212) 708-1890

Customer No.:


SIGNATURE OF PRACTITIONER

CLIFFORD J. MASS

(type or print name of practitioner)

P.O. Address

c/o Ladas & Parry
26 West 61st Street
New York, N.Y. 10023

NOTE: "The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63." 37 C.F.R. 1.55(a).



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

RECEIVED
FEB 26 2001
JP 1700 MAIL ROOM

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 7 5 3 1 6 号

出 願 人
Applicant (s):

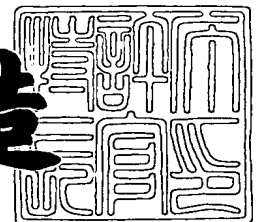
セイコーエプソン株式会社

RECEIVED
LIC - S 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700

2 0 0 0 年 1 0 月 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 8 1 5 8 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0077131

【提出日】 平成11年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 矢竹 正弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代表者】 安川 英昭

【代理人】

【識別番号】 100093388

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

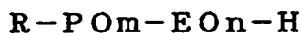
【発明の名称】 インクジェット記録用インク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少くとも水溶性色材、および水を含むインクジェット記録用インクに下記式 (I) で示す構造の物質を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

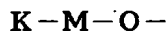
【化 1】

式 (I)



R は下記式 (II) に示す化合物で PO はプロピレンオキシ基、EO はエチレンオキシ基、H は水素を示し、m および n は繰り返し単位であって系全体での平均値を示す。EO と PO は分子中に存在することを示していて順序は関係ない。

式 (II)



K は炭素数 4 ~ 10 のシクロアルカン環またはシクロアルケン環、あるいはベンゼン環またはナフタレン環であり、M は炭素数 0 または C_NH_{2N} (N は 1 ~ 12) であり K に直接ついでいて、単数の場合または複数の場合 (複数の場合構造が異なる場合もある) があることを示し、O は酸素を示す。

【請求項 2】 前記式 (I) における m が 0 ~ 5 であり、n が 1 ~ 10 であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 3】 前記式 (I) における m および n が $n/m \geq 0.5$ であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 4】 前記式 (I) に示す物質の平均分子量が 2000 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 5】 前記式 (I) に示す R が炭素数 4 ~ 15 の環状化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 6】 前記式 (I) に示す R である芳香属環および/または脂肪属環が下記式 (II) に示す構造から選ばれた 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 7】 前記式 (I) に示す R の分子量が 200 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 8】 前記インクジェット記録用インクに (ジ) プロピレングリコール

モノブチルエーテルを0～10重量%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項9】 前記式(I)の物質と(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルの比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項10】 前記インクジェット記録用インクにアセチレングリコール系界面活性剤を0～5重量%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項11】 前記式(I)の物質とアセチレングリコール系界面活性剤の比が1:0～1:3であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項12】 前記インクジェット記録用インクにジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを0～20重量%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項13】 前記式(I)の物質とジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルの比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項14】 前記インクジェット記録用インクに分岐してもよい1、2-アルキレングリコールを0～10重量%含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項15】 前記インクジェット記録用インクに用いる1、2-アルキレングリコールが1、2-ペンタンジオールおよび/または1、2-ヘキサジオールであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項16】 前記式(I)の物質と前記1、2-アルキレングリコールの比が1:0～1:10であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項17】 前記インクジェット記録用インクの色材が水溶性染料および/または水に分散可能にした水溶性顔料であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 1 8】 前記インクジェット記録用インクに用いる顔料が表面酸化によって水に分散可能となっていることを特徴とする請求項 1 7 記載のインクジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は普通紙、再生紙あるいはコート紙に対して高い印字品質が得られるインクジェット記録用インクに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させて、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0 0 0 3】

このようなインクジェット記録に用いられるインクには、印字の乾燥性がよいことや印字のにじみがないこと、すべての被記録体表面に均一に印字できること、多色の場合色が混じり合わないことなどの特性が要求されている。ここで、特に問題になるのは、被記録体として紙を用いた場合その浸透性の違う繊維によるにじみの発生が生じやすいということである。

【0 0 0 4】

従来のインクジェット記録用インクでは特公平 2 - 2 9 0 7 号公報のように湿潤剤としてグリコールエーテルを用いたり、特公平 1 - 1 5 5 4 2 号公報のように水溶性有機溶剤、あるいは特公平 2 - 3 8 3 7 号公報のように染料溶解促進剤として用いられた例が多かった。

【0 0 0 5】

また、浸透性を向上させるため、米国特許第 5 1 5 6 6 7 5 号明細書のようにジエチレングリコールモノブチルエーテルを添加したり、米国特許第 5 1 8 3 5 0 2 号明細書のようにアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール 4 6 5（日信化学製）を添加したり、あるいは米国特許第 5 1 9 6 0 5 6 号明細書のようにジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール 4 6 5 の両方を添加することなどが検討されている。ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテルはブチルカルピトールと呼ばれ、例えば米国特許第 3 2 9 1 5 8 0 号明細書に記載されている。あるいは米国特許第 2 0 8 3 3 7 2 号明細書ではジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いることなどが検討されている。

【0 0 0 6】

さらに、顔料を用いた例としては多くは主に浸透性を抑えて紙の表面でのインクのぬれを抑えて印字品質を確保する検討がなされ、実用化されている。あるいはグリコールエーテルと顔料との組み合わせは特開昭 5 6 - 1 4 7 8 6 1 のように顔料にトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた例や特開平 9 - 1 1 1 6 5 のようにエチレングリコール、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールのエーテル類を用いた例などもある。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の技術ではインクの紙に対する浸透性が不十分な場合が多く、紙の表面でぬれを抑える方法では普通紙特に多用される再生紙に対しては滲んでしまい、印字の乾燥に時間がかかるため連続印字したときに、印字した紙上のインクが乾きにくくすぐ重ねることができないという課題を有していた。また、再生紙は様々な紙の成分が混じっていて、その浸透速度が異なるものの集合体であるため、それらの浸透速度の差によってにじみやすい。そのにじみを低減するため、一般的に紙を加熱する方式などが検討されている。しかし、印字するとき紙その他の被印字物を加熱すると、装置中の加熱部の所定温度までの立ち上げるのに時間がかかったり、装置本体の消費電力が大きくなったり、あるいは紙その他の被印字物にダメージを与えたりするという課題がある。

【0008】

そして、顔料を用いたインクでは被記録媒体として通常のサイズ剤を有する紙等に印字する場合、そのインクにある程度浸透性を付与しないと顔料が紙等の表面に残り、擦過性が悪くなるという課題もある。しかし、浸透性が中途半端であると、均一な印字を行なうためには紙種が制限されたり、印字画像の低下を引き起こしやすい。

【0009】

また、顔料を用いたインクでは浸透性を制御するためグリコールエーテル類として特開昭56-147861に用いるようなメチルエーテル類を用いることが多い。また、ブチルエーテル類で浸透性を向上させて多くの紙に滲みを少なく印字できる顔料系のインクジェット記録用のインクについても未だ知られていない。

【0010】

そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、浸透性が非常に速く、普通紙特に近年多用される再生紙に対して、特に加熱手段を設けなくてもほとんど滲まない印字が可能であるインクジェット記録用インクとそのインクを用いるインクジェット記録装置を提供するところにある。

【0011】

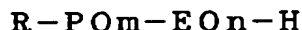
【課題を解決するための手段】

本発明のインクジェット記録用インクは少くとも水溶性色材、および水を含むインクジェット記録用インクに下記式（I）で示す構造の物質を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【0012】

【化 2】

式 (I)



Rは下記式(II)に示す化合物でPOはプロピレンオキシ基、EOはエチレンオキシ基、Hは水素を示し、mおよびnは繰り返し単位であって系全体での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。

式 (II)



Kは炭素数4～10のシクロアルカン環またはシクロアルケン環、あるいはベンゼン環またはナフタレン環であり、Mは炭素数0または C_NH_{2N} (Nは1～12)でありKに直接ついでいて、単数の場合または複数の場合(複数の場合構造が異なる場合もある)があることを示し、Oは酸素を示す。

【0013】

また、前述のインクジェット記録用インクの色材が水溶性染料および／または水に分散可能にした水溶性顔料であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明は、インクジェット記録に用いられるインクおよびそれを用いたインクジェット記録装置は、印字の乾燥性がよいことや印字のにじみがないこと、すべての被記録体表面に均一に印字できることなどの特性が要求されていることに鑑み、鋭意検討した結果によるものである。

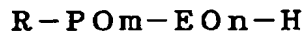
【0015】

本発明になるインクジェット記録用インクは少なくとも水溶性色材、および水を含有するインクジェット記録用インクに下記式(I)で示す構造の物質を含有することを特徴とする。

【0016】

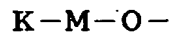
【化 3】

式 (I)



Rは下記式(II)に示す化合物でPOはプロピレンオキシ基、EOはエチレンオキシ基、Hは水素を示し、mおよびnは繰返し単位であって系全体での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。

式 (II)



Kは炭素数4~10のシクロアルカン環またはシクロアルケン環、あるいはベンゼン環またはナフタレン環であり、Mは炭素数0または C_NH_{2N} (Nは1~12)でありKに直接ついでいて、単数の場合または複数の場合(複数の場合構造が異なる場合もある)があることを示し、Oは酸素を示す。

【0017】

しかしRにはPOが先に付いた構造の方がにじみが低下し印字品質が向上する。

【0018】

前述の式(I)におけるmが0~5であり、nが1~10であることを特徴とする。nはエチレンオキシ基の数を示すが、最低でも平均で1以上必要になる。1以下では最も分子量が低いブチル基の場合、浸透性が得られにくく、蒸気圧が高くなるので常温で蒸発してヘッドのノズルが詰まりにくくなってしまふ弊害がある。ペンチル基以上では水溶性が低下してしまつて溶解助剤が必要になり印字品質の向上もあまりない。nが10以上になると泡の発生が多くなり、その泡によって印字に乱れを生じやすくなる。mは0~5である。5を超えると疎水性が高くなるため、nが10であったとしても水溶性が低くなってしまう。mおよびnはインク系中の平均値を示すため各分子は分子量の分布をもっているものを前提とするが、単分散でもよい。これらの式(I)の物質はアルコールを出発原料として、アルカリ等の雰囲気下でエチレンオキシドやプロピレンオキシドを目標モル量付加することによって形成する方法とアルコールにグリコール類を付加し脱水する方法などがあり、通常は単分散の場合は少ないが蒸留などのプロセスを経て単分散として用いることは何ら問題ない。しかし、残留アルコールはインク系中に1重量%以下が好ましい。1重量%を超えるとヘッドのノズル面でのぬれが発生して印字劣化を生じやすくなったり、アルコール臭の発生などの課題も生じてくる。

【0019】

また、前術の式 (I) における m および n が $n/m \geq 0.5$ であることを特徴とする。 $n/m < 0.5$ では疎水性が高くなりインクへの溶解が難しくなる。

【0020】

また、前述の式 (I) に示す物質の平均分子量が 2000 以下であることを特徴とする。平均分子量は 2000 を超えると浸透性の効果が低下する。より好ましくは 1000 以下、さらに好ましくは 500 以下である。

【0021】

さらに、前述の式 (I) に示す R が炭素数 4～15 の芳香属環や脂肪属環のような環状であることを特徴とする。炭素数 4～15 の環状化合物としては、ベンゼン環、アルキルベンゼン環、ナフタレン環、アルキルナフタレン環、モルホリン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピペラジン環、ピペリジン環、ジオキサン環、フラン環、チオキサン環、ピロリン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピロリドン環、ピロリジン環、イミダゾール環、イミダゾリジン環、イミダゾリジノン環、ラクタム環、ラクトン環やこれらにアルキル基やアリル基あるいはベンゼン環などが 1 または複数ついている構造が挙げられる。これらの中でも特に脂肪族環を有する物質を用いる方がよく、その例としてはシクロアルカンやシクロアルケンがあり、具体的にはシクロブチル環、シクロブチン環、シクロペンチル環、シクロペンチン環、シクロヘキサン環、シクロヘキシン環、シクロヘプタン環、シクロヘプチン環、シクロオクタン環、シクロオクチン環、シクロノナン環、シクロノニン環、シクロデカン環、シクロデチン環やこれらにアルキル基、シクロアルキル基あるいはアリール基などが 1 または複数付加した構造が挙げられる。

【0022】

前述の式 (I) に示す R である芳香属環および/または脂肪属環が下記式 (II) に示す構造から選ばれた 1 種以上であることを特徴とする。

式 (II) において K は炭素数 4～10 のシクロアルカン環またはシクロアルケン環、あるいはベンゼン環またはナフタレン環であり、 M は炭素数 0 または $C_N H_{2N}$ (N は 1～12) であり K に直接ついでいて、単数の場合または複数場合 (複

数の場合構造が異なる場合もある)があることを示し、Oは酸素を示す。このように比較的分子量が低い疎水性構造であれば効果がある。そしてそのRの分子量はRの分子量が200以下であることを特徴とする。200以上であると疎水性の割合が高くなりすぎ、水溶性インクに用いるためには付加されるエチレンオキシンの量が多くなり、必然的に分子量が大きくなり粘度が高くなったり、添加量が制限されたりすることに加え、そのように疎水基の分子量が大きすぎると、インクジェットのスズル面の発水処理面がぬれやすくなり、インク滴が真っ直ぐ飛びにくくなってしまうという課題が生じる。

【0023】

さらに、前述のインクジェット記録用インクに(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルを0～10重量%含むことを特徴とする。本発明になるインクジェット記録用インクは浸透性が優れるものの例を示しているが、その効果を向上させるものとして(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルがある。浸透性の必要レベルとして、0～10重量%の添加が好ましい。10重量%を超えると水溶性が低下するので水溶性のインクジェット記録用には使用しづらくなる。より好ましくは0.5～5重量%である。そして、前述の式(I)の物質と(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルの比が1:0～1:10であることを特徴とする。1:0即ち添加量0重量%から1:10即ち式(I)の物質の10倍まで添加することが好ましい。10倍以上になると式(I)の物質の添加効果が少なくなってしまうし、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルの添加量を多くすると溶解性が低下してしまうので使用しづらくなる。

【0024】

また、前述のインクジェット記録用インクにアセチレングリコール系界面活性剤を0～5重量%含むことを特徴とする。アセチレングリコール系界面活性剤を添加することで印字品質をさらに向上させることができる。その添加量は0～5重量%であるが、5重量%を超えると添加してもそれ以上印字品質が向上せず逆に粘度増加などの弊害がでる。より好ましい添加量は0.1～2重量%である。そして、前述の式(I)の物質とアセチレングリコール系界面活性剤の比が1:0～1:3であることを特徴とする。1:0即ち0重量%から1:3即ち式(I)

）の物質と3倍量までの添加が好ましい。式（I）の物質の好ましい添加量が0.5～30重量%で最低添加量の0.5重量%のときアセチレングリコール系界面活性剤の添加量は1.5重量%になりこれ以上添加しても添加の効果が低くなりそれ以上の印字品質の向上はなくなるので、この程度までの添加が好ましい。アセチレングリコール系の界面活性剤の例としてはエアプロダクツ社のサーフィノールシリーズがある。

【0025】

前述のインクジェット記録用インクにジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテルを0～20重量%含むことを特徴とする。式（I）の物質は構造によっては水溶性が低くなるが、その場合、印字品質の向上と水溶性の観点からジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテルを添加することが好ましい。その添加量は式（I）の物質の水溶性に応じて0～20重量%と調整する。20重量%を超えると式（I）の物質の溶解性を向上させる効果が頭打ちになり添加する効果が低くなり、粘度の上昇という弊害も生じてしまうので使用しづらくなる。そして、前述の式（I）の物質とジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテルの比が1：0～1：10であることを特徴とする。1：0即ち0重量%の添加から1：10即ち式（I）の物質の10倍まで添加することが好ましい。ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテルは式（I）の物質や低水溶性のアセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つが、10倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになるのでインクジェット用としては使用しづらくなる。

【0026】

前述のインクジェット記録用インクに分岐してもよい1、2-アルキレングリコールを0～10重量%含むことを特徴とする。そして、前述のインクジェット記録用インクに用いる1、2-アルキレングリコールが1、2-ペンタンジオールおよび／または1、2-ヘキサンジオールであることを特徴とする。にじみの低減やインク品質にはこの2種が他の1、2-アルキレングリコール好適であり、特に1、2-ヘキサンジオールがよい。

【0027】

前述の式 (I) の物質と前記 1、2-アルキレングリコールの比が 1 : 0 ~ 1 : 10であることを特徴とする。1、2-アルキレングリコールと式 (I) の化合物は 1 : 0 即ち 0 重量%の添加から 1 : 10 即ち式 (I) の物質の 10 倍まで添加することが好ましい。1、2-アルキレングリコールは式 (I) の物質や低水溶性のアセチレングリコール系の界面活性剤の溶解性を向上させることと印字品質の向上に役立つが、10 倍を超える添加量ではそれらの効果が頭打ちになり、粘度が上昇するのでインクジェット用としては使用しづらくなる。

【0028】

また、前述のインクジェット記録用インクの色材が水溶性染料および／または水に分散可能にした水溶性顔料であることを特徴とする。本発明では色材として水溶性染料および／または水に分散可能にした水溶性顔料を用いることができる。水溶性染料の例としては酸性染料、塩基性染料、直接染料の他に分散染料を用いることができる。また、顔料は水に分散可能にした水溶性顔料を用いることができる。そして、前述のインクジェット記録用インクに用いる顔料が表面酸化によって水に分散可能となっていることを特徴とする。表面酸化の方法はカーボンブラックや有機顔料の表面にカルボキシ基、ヒドロキシル基、カルボニル基あるいはスルホン基などが付くように酸化剤などで処理する方法がある。このように顔料の直接酸化であるため本発明で用いるとよいとする式 (I) の物質や (ジ) プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジ (トリ) エチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類でも安定であるため、分散剤で分散させたものより過酷な条件に耐え、高温や低温でも安定な使用範囲の広いインクジェット記録用インクとすることができる。

【0029】

本発明におけるインクジェット記録システムのインクにおいてはその成分として、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤等の添加剤は適宜用いることができる。

【0030】

インクのノズル前面で乾燥を抑えるために水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール

、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下、好ましくは1000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

【0031】

また、本発明においてはノズル前面でインクが乾燥して詰まることを抑制するために、多くの種類の糖類を用いることもできる。単糖類および多糖類があり、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。そしてその添加量は0.05%以上で30%以下がよい。0.05%未満ではインクがヘッドの先端で乾燥して詰まる目詰まり現象を回復させる効果は少なく、30%を超えるとインクの粘度が上昇して適切な印字ができなくなる。一般的な糖類である単糖類および多糖類のグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等のより好ましい添加量は3～20%である。アルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類はインクにしたときの粘度が高くなり過ぎない程度の添加量にする必要がある。

【0032】

その他に水と相溶性を有し、インクに含まれる水との溶解性の低いグリコールエーテル類やインク成分の溶解性を向上させ、さらに被記録体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止するために用いることのできるものとして、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリ

コールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*i*s_o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*i*s_o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*i*s_o-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*i*s_o-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどがあり、これらを適宜選択して使用することができる。

【0033】

また、本発明になるインクにはさらに浸透性を制御するため、あるいは式(I)の物質の水溶性を向上させるために他の界面活性剤を添加することも可能である。添加する界面活性剤は本実施例に示すインク系との相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげられる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエー

テル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

【0034】

また、例えば防腐剤・防かび剤として安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などを添加してもよい。

【0035】

あるいはまた、pH調整剤、溶解助剤あるいは酸化防止剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他磷酸塩など、あるいは2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピペラジン、ピペリジン、ジメチルイミダゾリジノン、イミダゾリジノン等の含窒素化合物、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素、アラントインなどの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩などがある。また、市販の酸化防止剤、紫外線吸収剤なども用いることができる。その例としてはチバガイギーのTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、2

92、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024など、あるいはランタニドの酸化物などがある。

【0036】

さらに、粘度調整剤としては、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチなどがある。

【0037】

次に具体的な実施の形態について説明する。

【0038】

本発明において示す水溶性の色材は染料を用いる場合と顔料を用いる場合および染料と顔料を用いる場合について述べる。

【0039】

下表における水溶性顔料1～4は粒径10～300nmのカーボンブラックまたは有機顔料の表面を酸化による分散処理して末端がカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基などがある構造のものになる。()中にそれぞれの平均粒径をnm単位で示す。水溶性染料1はダイレクトブラック154、水溶性染料2はダイレクトイエロー132、水溶性染料3はダイレクトブルー86、水溶性染料4はアシッドレッド52である。

【0040】

実施例1	添加量 (重量%)
水溶性顔料1 (105)	5.0
式(I)の物質(1)	8.0
DEGmBE	2.0
グリセリン	6.0
1,5-ペンタンジオール	5.0
トリエタノールアミン	0.8
イオン交換水	残量

尚、式(I)の物質(1)のRはテトラヒドロフルフリルアルコール基であり、

mが1.5でnが3である。また、水溶性顔料1はカーボンブラックの表面にカルボキシル基が付くように表面処理したものである。

【0041】

実施例2

水溶性顔料2 (85) 4.5

式(I)の物質(2) 10.0

ジプロピレングリコール 5.0

サーフィノール465 1.2

トリエタノールアミン 0.9

イオン交換水 残量

尚、式(I)の物質(2)はRがシクロヘキサノール基であり、mが1.3でnが6である。また、水溶性顔料2はカーボンブラックの表面にスルホン酸ナトリウム基が付くように表面処理したものである。

【0042】

実施例3

水溶性顔料3 (90) 5.5

式(I)の物質(3) 10.0

ジエチレングリコール 7.0

チオジグリコール 3.5

1,6-ヘキサンジオール 5.0

トリエタノールアミン 1.0

水酸化カリウム 0.1

イオン交換水 残量

尚、式(I)の物質(3)はRがベンジルアルコール基と α -エチルベンジルアルコール基であり、ベンジルアルコール基がmが1.5でnが3で、 α -エチルベンジルアルコール基がmが1.5でnが6である。また、水溶性顔料3はキナクリドンの表面にスルホン酸基が付くように表面処理したものである。

【0043】

実施例4

水溶性顔料 4 (8 0)	5. 0
水溶性染料 1	1. 0
式 (I) の物質 (4)	8. 0
T E G m B E	3. 0
ジエチレングリコール	3. 0
1、5 - ペンタンジオール	2. 0
ジメチル - 2 - イミダゾリジノン	2. 0
安息香酸ナトリウム	0. 1
トリエタノールアミン	0. 7
イオン交換水	残量

尚、式 (I) の物質 (4) は R がシクロヘキシルカルビノール基であり、m が 0 . 5 で n が 5 である。また、水溶性顔料 4 はフタロシアニンの表面にスルホン酸基が付くように表面処理したものである。

【0 0 4 4】

実施例 5

水溶性顔料 1 (1 0 5)	3. 0
水溶性染料 1	1. 0
式 (I) の物質 (5)	7. 0
D E G m B E	2. 0
グリセリン	1 4. 0
トリエタノールアミン	0. 9
イオン交換水	残量

尚、式 (I) の物質 (5) は R が α - ナフトール基 5 0 % とシクロヘプタノール基 5 0 % の混合であり、 α - ナフトール基が m が 2 で n が 1 0 であり、シクロヘプタノール基が m が 0 で n が 4 である。

【0 0 4 5】

実施例 6

水溶性染料 2	5. 0
式 (I) の物質 (6)	6. 0

TEGmBE	4. 0
グリセリン	1 5. 0
チオジグリコール	2. 0
1、5-ペンタンジオール	1. 0
トリエタノールアミン	0. 9
イオン交換水	残量

尚、式 (I) の物質 (4) は R がシクロペンタノール基であり、m が 1 で n が 7 である。

【0 0 4 6】

実施例 7

水溶性染料 3	5. 0
式 (I) の物質 (7)	1 0. 0
DEGmBE	3. 0
グリセリン	5. 0
トリメチロールプロパン	1. 0
トリメチロールエタン	1. 0
サーフィノール 4 6 5	1. 0
トリエタノールアミン	0. 5
KOH	0. 0 5
イオン交換水	残量

尚、式 (I) の物質 (4) は R がパラメチルベンジルアルコール基 5 0 % とオルトメチルベンジルアルコール基 5 0 % の混合であり、パラメチルベンジルアルコール基が m が 1 で n が 9 であり、オルトメチルベンジルアルコール基が m が 1 で n が 5. 5 である。

【0 0 4 7】

実施例 8

水溶性染料 4	5. 5
式 (I) の物質 (8)	6. 0
1、2-ヘキサジオール	1. 5

グリセリン	5. 0
ジエチレングリコール	5. 0
テトラプロピレングリコール	5. 0
トリエタノールアミン	0. 9
KOH	0. 1
イオン交換水	残量

尚、式 (I) の物質 (1) は R がクレゾール基 5 0 % とパラ-*t*-ブチルフェノール基 3 0 %、クミノール基 2 0 % の混合である。クレゾール基の m が 0. 3 で n が 6、パラ-*t*-ブチルフェノール基が m が 1 で n が 7、クミノール基が m が 1. 5 で n が 4. 5 である。

【0 0 4 8】

比較例に用いたインクの組成は以下になる。比較例で示す顔料はランダム共重合型スチレンアクリル酸系分散剤を用いて分散させたカーボンプラックを用いた。顔料の平均粒径を n m 単位で () 中に示す。

【0 0 4 9】

比較例 1

水溶性顔料 9 (9 0)	5. 0
グリセリン	1 0. 0
分散剤	3. 0
非イオン系界面活性剤	1. 0
イオン交換水	残量

比較例 2

水溶性染料 (フードブラック 2)	5. 5
DEGmME	7. 0
ジエチレングリコール	1 0. 0
2-ピロリドン	5. 0
イオン交換水	残量

DEGmME : ジエチレングリコールモノメチルエーテル

比較例 3

水溶性顔料 1 1 (1 1 0) 5 . 5
 水溶性染料 (フードブラック 2) 2 . 5
 ジエチレングリコール 1 0 . 0
 非イオン系界面活性剤 1 . 0
 イオン交換水 残量

表 1 に印字の評価結果として文字を印字したときのにじみの評価結果を示す。

表 1 中 A は極めてよい、B はよい、C は悪い、D は極めて悪いということを示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

印字品質評価結果

	実 施 例								比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
Conqueror	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
Favorit	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D
Modo Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Rapid Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
EPSON MPP	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	D
Xerox P	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Xerox 4024	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Xerox 10	A	A	A	A	A	A	A	A	B	D	D
Neenha Bond	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Ricopy 6200	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D
Yamayuri	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D
Xerox B	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D

【 0 0 5 1 】

表 1 の結果から明らかなように比較例で用いるようなインクは印字品質が悪く、本発明で用いるインクジェット記録用インクを用いると印字品質が良好なことが分かる。

【 0 0 5 2 】

尚、これらの印字評価の測定はセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンター MJ - 9 3 0 C を用いることによって行なった。これらの評価に用い

た紙は、ヨーロッパ、アメリカおよび日本の市販されている普通の紙で Conqueror 紙、Favorit 紙、Modo Copy 紙、Rapid Copy 紙、EPSON EPP 紙、Xerox 4024 紙、Xerox 10 紙、Neenha Bond 紙、Ricopy 6200 紙、やまゆり紙、Xerox R 紙である。

【0053】

尚、実施例中の残量の水の中にはインクの腐食防止のためプロキセル XL-2 を 0.1 から 1%、インクジェットヘッド部材の腐食防止のためベンゾトリアゾールを 0.001 から 0.05%、インク系中の金属イオンの影響を低減するために EDTA を 0.01 から 0.03% 添加した。

【0054】

本発明ではインクジェット記録装置のノズルの先端が撥水構造になっている。これはノズルの先端にインクが固着しにくくするためである。本実施例においてはノズルの先端がステンレス材で形成され、その上にテトラフルオロエチレンおよび／またはフッ素化樹脂とニッケルの共析メッキによってメッキして熱処理を行なった撥水層を形成したものをを用いた。この場合、ニッケルに限らず耐酸化性の強い、クロム、チタン、金、白金、銀、イリジウムなどとの共析メッキでもよい。本発明になるインクジェット記録用インクに含まれる式 (I) の物質はインク中に含有されるとインクのぬれ性を向上させる。しかし、ノズル前面が通常のステンレスやその他の金属面では、このぬれ性によって従来のインクジェット記録用インクより印字するときに乱れを生じやい。しかし、通常の水溶性の色材と界面活性剤を用いたインク印字試験ではノズル先端にインクが固着して 100 ページ程度から印字の乱れを生じてしまうが、本発明になるインクジェット記録用インクを用いることで 20000 ページ以上の連続印字が可能である。

【0055】

前述の撥水構造面とインクジェット記録用インクの接触角が 15℃ から 60℃ において 50° 以上である必要がある。実使用温度 5℃ から 60℃ で接触角が 50° 未満では印字乱れを生じやすくすぐに印字ができなくなってしまう。本発明になる式 (I) の物質は界面活性剤と併用すると浸透性がよく印字がすぐれるが

、界面活性剤だけでは接触角が低くなりすぎて数ページで印字の乱れを生じてしまうことが頻繁に生じる。しかし、本発明になるインクジェット記録用インクを用いて接触角を長期に 50° 以上に保つことで、印字品質の向上とさらに連続印字を可能にすることができる。

【0056】

また、本発明になるインクジェット記録装置は前述のヘッド部が電歪素子による応答によってインク滴を吐出させるヘッドを含有している。ヘッド部を加熱する方法ではインクに含まれる色剤やその他の成分が分解されてヘッドが詰まりやすくなってしまう弊害が出てしまう。しかし、電歪素子を用いる場合はこのような問題は生じないので、本発明になるインクジェット記録装置を安定的に成り立たせることができる。

【0057】

本発明のように色料等の固形物の量が比較的多いインクでは、長い時間吐出ししないノズルはノズル前面でインクが乾燥して増粘するため、印字が乱れる現象がしやすい。しかし、インクがノズルの前面で吐出ししない程度に微動させることによって、インクが攪拌されてインクの吐出を安定的に行なうことができる。これを行なうためには電歪素子によることが制御しやすい。ノズル近傍を急速に加熱する方法は泡を発生させるため、このような制御はできない。したがって、この機構を用いて本発明になるインクジェット記録用インクを用いることで、インク中の色材濃度を多くすることができ、色材が顔料である場合、エマルジョン等の泡立ちやすい物質を用いても色濃度を高くしてしかも安定的にインクを吐出することが可能となる。

【0058】

その、インクジェット記録装置において微動を行なうためには本実施例に記載の色材の添加量が重量で3%以上で15%以下であり式(I)の物質が3重量%以上15重量%以下である必要がある。添加量が少ない場合はこのような機構は必要でない場合が多く、顔料の添加量が多い場合はそれ以上色濃度は増加しにくいため意味がなく、式(I)の物質が多い場合は粘度が高くなりすぎたり浸透性が頭打ちになって印字品質のそれ以上の向上が見込めない。またその微動の効果

があまりなくなりインクが遅れて吐出されやすくなる現象がでてしまう。したがって上述の範囲が好ましい。より好ましい添加量は両物質とも 5 % ~ 1 0 % である。また、この微動はインクが吐出されない部分を、インクが吐出されないときに行なわれるようになっている必要がある。しかし通常の界面活性剤を用いると浸透性があるものはこの微動で次第にノズル先端がぬれやすくなりこの微動の制御が難しくなる。浸透性がないものは泡立ちやすくなってしまったり印字品質が低下したりしてしまう。本発明になるインクジェット記録用インク印字品質を良好にし、泡立ちが少なくノズルの先端もぬらしにくいのでこの微動の制御が容易になる。

【 0 0 5 9 】

以上のように、本発明においては印字画像の紙等の被記録体に対するにじみが低減される高品質で実用性の高いインクジェット記録用インクを提供することができる。

【 0 0 6 0 】

尚、本発明はこれらの実施例に限定されるときでなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

以上述べたように本発明は従来不十分であった普通紙、特に再生紙に対してほとんど滲まない印字が可能なインクジェット記録用インクを提供することが少ないインクジェット記録装置を提供するという効果を有する。

【書類名】 要約書

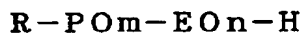
【要約】

【課題】色濃度が高く、再生紙に対しても滲みが少ない印字が可能なインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも水溶性色材、水溶性有機溶剤および水を含むインクジェット記録用インクに下記式（I）で示す構造の物質を含むことを特徴とする。

【化 1】

式（I）



Rは下記式（II）に示す化合物でPOはプロピレンオキシ基、EOはエチレンオキシ基、Hは水素を示し、mおよびnは繰り返し単位であって系全体での平均値を示す。EOとPOは分子中に存在することを示していて順序は関係ない。

式（II）



Kは炭素数 4～10 のシクロアルカン環またはシクロアルケン環、あるいはベンゼン環またはナフタレン環であり、Mは炭素数 0 または C_NH_{2N} （N は 1～12）であり K に直接ついでいて、単数の場合または複数場合（複数の場合構造が異なる場合もある）があることを示し、O は酸素を示す。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日	1990年 8月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
氏 名	セイコーエプソン株式会社